

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 195 43 988 A 1

②① Aktenzeichen: 195 43 988.0
②② Anmeldetag: 25. 11. 95
④③ Offenlegungstag: 28. 5. 97

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 D 231/38
A 61 K 7/13
D 06 P 1/32
D 06 P 3/08
// C 09 B 11/12, 51/00,
29/16, D 06 P 1/16,
1/19, 1/42

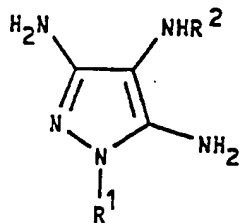
DE 195 43 988 A 1

⑦① Anmelder:
Wella AG, 84295 Darmstadt, DE

⑦② Erfinder:
Löwe, Isolde, 64625 Bensheim, DE; Gerstung,
Stefan, Dr., 38142 Tann, DE; Balzer, Wolfgang R.,
Dr., 64665 Alsbach-Hähnlein, DE

⑤④ Oxidationshaarfärbemittel mit einem Gehalt an 3,4,5-Triaminopyrazolderivaten sowie neue 3,4,5-Triaminopyrazolderivate

⑤⑦ Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, welches als Entwicklersubstanz ein 3,4,5-Triaminopyrazolderivat der allgemeinen Formel (I),



(I),

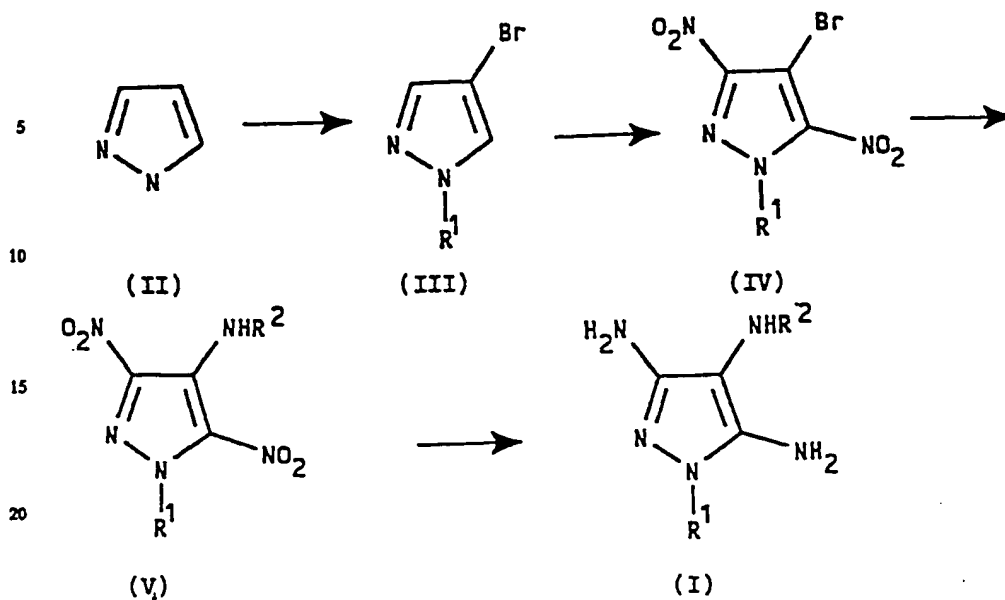
mit
R¹ = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl
R² = Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl
oder dessen physiologisch verträgliches, wasserlösliches Salz enthält, sowie neue 3,4,5-Triaminopyrazolderivate.

DE 195 43 988 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 04. 97 702 022/284

12/25



Die Salze der Verbindungen der Formel (I) sollen in dem Haarfärbemittel entweder als freie Basen oder in Form ihrer physiologisch verträglichen Salze mit anorganischen oder organischen Säuren, wie zum Beispiel Salzsäure, Milchsäure oder Zitronensäure, eingesetzt werden. Die Verbindungen der Formen (I) sind gut in Wasser löslich und sie weisen zusätzlich eine ausgezeichnete Lagerstabilität, insbesondere als Bestandteil der hier beschriebenen Haarfärbemittel, auf.

Das erfindungsgemäße Haarfärbemittel mit einem Gehalt an 3,4,5-Triaminopyrazolderivaten als Entwickler-substanzen ermöglicht Haarfärbungen mit ausgezeichneter Farbechtheit, insbesondere was die Licht-, Wasch- und Reibechtheit anbetrifft.

Hinsichtlich der färberischen Eigenschaften bieten die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel Möglichkeiten, die weit über einen Ersatz der üblicherweise verwendeten 4-Aminophenole hinausgehen. So lassen sich brillante Rottöne mit außerordentlicher Farbtiefe erzeugen, wie sie mit den gängigen Farbkomponenten nicht zu erzielen sind. Neben dieser Anwendung im hochmodischen Bereich können aber auch durch die Verwendung in Kombination mit geeigneten Kupplungskomponenten natürliche Farbtöne erzeugt werden, ohne daß eine weitere Entwicklungskomponente vom Typ der p-Phenylendiamine erforderlich wäre.

Die sehr guten färberischen Eigenschaften der Haarfärbemittel gemäß der vorliegenden Anmeldung zeigen sich weiterhin darin, daß diese Mittel eine Anfärbung von ergrauten, chemisch nicht vorgeschädigten Haaren problemlos und mit guter Deckkraft ermöglichen.

Gegenstand der vorliegenden Patentanmeldung sind ferner die neuen 3,4,5-Triaminopyrazolderivate der allgemeinen Formel (I), wobei insbesondere 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylamino-pyrazol und 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl) amino-1-methylpyrazol zu nennen sind.

Die nachfolgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf zu beschränken.

BEISPIELE

Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Synthese von 4-Amino-3,5-dinitro-1-methylpyrazolen der Formel (V)

Allgemeine Vorschrift

5 g (20 mmol) 4-Brom-3,5-dinitro-1-methylpyrazol werden in 20 ml Dimethylsulfoxid (DMSO) mit dem dreifachen molaren Überschuß an Alkylamin versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Anschließend wird das Reaktionsprodukt auf Eis gegossen und der Niederschlag abfiltriert und aus Ethanol umkristallisiert.

1a.) 4-Benzylamino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol

Verwendetes Amin: Benzylamin

Es werden 3,46 g (= 63 Prozent der Theorie) 4-Benzylamino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol in Form gelber Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 92°C

1b.) 4-Methylamino-3, S-dinitro-1-methylpyrazol

Verwendetes Amin: Methylamin

Es werden 2,71 g (= 67 Prozent der Theorie) 4-Methylamino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol in Form gelber Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 128°C

5

1c.) 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol

Verwendetes Amin: Ethanolamin

Es werden 2,22 g (= 50 Prozent der Theorie) 4-(2'-Hydroxyethyl) amino-3,5-dinitro-1-methylpyrazol in Form gelber Kristalle erhalten.

Schmelzpunkt: 101 bis 103°C

10

Beispiel 2

15

Synthese von 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazolen der Formel (I)

Allgemeine Vorschrift

20

10 mmol der entsprechenden Nitroverbindung 1a, 1b. oder 1c. werden in Methanol unter Verwendung eines Palladium-Aktivkohle-Katalysators (10%) bei Raumtemperatur (20 bis 30°C) hydriert. Nach Beendigung der Reaktion wird vom Katalysator in ein Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser abfiltriert. Nach Zugabe von Methanol kristallisieren die entsprechenden Sulfate aus.

25

2a.) 1-Methyl-3,4,5-Triaminopyrazol-sulfat

Verwendete Nitroverbindung: 1a)

Man erhält 2 g (= 89 Prozent der Theorie) 1-Methyl-3,4,5-Triaminopyrazol-sulfat in Form farbloser Kristalle, welche bei 205°C unter Zersetzung schmelzen.

30

2b.) 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol-sulfat

Verwendete Nitroverbindung: 1b)

Man erhält 2 g (= 84 Prozent der Theorie) 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol-sulfat in Form farbloser Kristalle, welche bei 214°C unter Zersetzung schmelzen.

35

2c.) 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol-sulfat

40

Verwendete Nitroverbindung: 1c.)

Man erhält 1,6 g (= 59 Prozent der Theorie) 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl) amino-1-methylpyrazolsulfat in Form farbloser Kristalle, welche bei 198°C unter Zersetzung schmelzen.

Haarfärbebeispiele

45

Beispiel 3

Haarfärbemittel in Cremeform

50

1,40 g 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol-sulfat

0,67 g α -Naphthol

0,28 g 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-anisolsulfat

15,00 g Cetylalkohol

3,50 g Natrium-laurylalkohol-diglycolethersulfat (28prozentige wäßrige Lösung)

55

0,30 g Natriumsulfat, wasserfrei

0,19 g NaOH (10prozentige wäßrige Lösung)

1,77 g Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)

76,89 g Wasser

100,00 g

60

50 g des vorstehenden Haarfärbemittels werden kurz vor dem Gebrauch mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6-prozentig) vermischt und das Gemisch wird anschließend auf blonde Naturhaare aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 30 Minuten bei 40 Grad Celsius wird das Haar mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar hat eine intensive auberginefarbene Färbung erhalten.

65

Beispiel 4

Haarfärbemittel in Cremeform

5	1,44 g 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazolsulfat
	0,31 g 5-Amino-2-methyl-phenol
	0,36 g α -Naphthol
	15,00 g Cetylalkohol
	3,50 g Natrium-laurylalkohol-diglycoethersulfat (28prozentige Lösung)
10	0,30 g Natriumsulfit, wasserfrei
	0,19 g NaOH (10prozentige wäßrige Lösung)
	1,00 g Ammoniak (25prozentige wäßrige Lösung)
	<u>77,90 g Wasser</u>
	100,00 g

15

Man vermischt kurz vor dem Gebrauch 50 g des vorstehend beschriebenen Haarfärbemittels mit 50 g Wasserstoffperoxidlösung (6-prozentig) und läßt die Mischung 30 Minuten bei 40 Grad Celsius auf blonde Naturhaare einwirken. Das Haar wird mit Wasser gespült und getrocknet. Das Haar wird intensiv purpurrot gefärbt.

20

Beispiele 5 bis 17

Haarfärbemittel

Es werden Haarfärbelösungen folgender Zusammensetzung hergestellt:

25

0,025 mol Entwickler nach Tabelle 1

0,025 mol Kuppler nach Tabelle 1

30

10,00 g Laurylalkohol-diglycoethersulfat-
Natriumsalz (28prozentige wäßrige
Lösung)

35

10,00 g Ammoniak (22prozentige wäßrige Lösung)

40

ad 100,00 g Wasser

100,00 g

45

Die Haarfärbelösungen werden gemäß Beispiel 3 zubereitet und auf zu 90 Prozent ergraute, menschliche Haare aufgetragen. Die resultierenden Färbungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

50

55

60

65

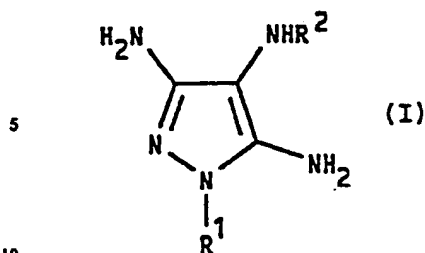
Tabelle 1

Bsp.	Entwickler der Formel (I) aus Herstel- lungbsp.	Kuppler	Farbe
5	2a)	5-Amino-2-methyl-phenol	leuchtend rot
6	2b)	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
7	2c)	5-Amino-2-methyl-phenol	rot
8	2a)	3-Amino-phenol	orange
9	2b)	3-Amino-phenol	orange
10	2c)	3-Amino-phenol	orange-rosa
11	2a)	2-Amino-4-(2'-hydroxy- ethyl) amino-anisol-sul- fat	dunkel blau- grau
12	2b)	2-Amino-4-(2'-hydroxy- ethyl) amino-anisol-sul- fat	blaugrau
13	2c)	2-Amino-4-(2'-hydroxy- ethyl) amino-anisol- sulfat	grauviolett
14	2a)	α -Naphtol	goldgelb
15	2b)	α -Naphtol	goldorange
16	2a)	2,4-Diamino-5-fluor- toluol	dunkelviolett
17	2b)	2,4-Diamino-5-fluor- toluol	violett

Alle Prozentangaben stellen, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsprocente dar.

Patentansprüche

1. Mittel zur oxidativen Färbung von Haaren auf der Basis einer Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination, dadurch gekennzeichnet, daß es als Entwicklersubstanz ein 3,4,5-Triaminopyrazol der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und R² Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, oder dessen physiologisch verträgliche, wasserlösliche Salze enthält.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanz der allgemeinen Formel (I) ausgewählt ist aus 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol, 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylamino-pyrazol und 3,5-Diamino-4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1-methyl-pyrazol.

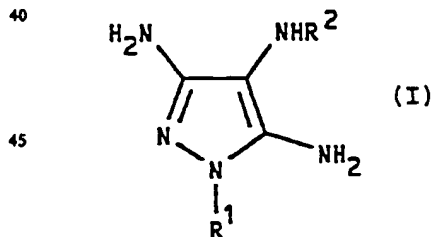
3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklersubstanz der Formel (I) in einer Menge von 0,01 bis 3,0 Gewichtsprozent enthalten ist.

4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupplersubstanz ausgewählt ist, aus α -Naphthol, Resorcin, 4-Chlorresorcin, 2-Methylresorcin, 2-Amino-4-(2'-hydroxyethyl)aminoanisol, 5-Amino-2-methylphenol, 3-Amino-2-methylphenol, 4-Hydroxy-1,2-methylenedioxybenzol, 4-Amino-1,2-methylenedioxybenzol, 4-(2'-Hydroxyethyl)amino-1,2-methylenedioxybenzol, 2,4-Diamino-phenetol, 2,4-Diamino-5-methylphenetol, 2,4-Diamino-5-fluortoluol, 4-Amino-5-fluor-2-hydroxytoluol, 2,4-Diaminobenzylalkohol, m-Phenyldiamin, 2,4-Diaminophenoxyethanol, 4-Hydroxyindol, 3-Amino-5-hydroxy-2,6-dimethoxy-pyridin und 3,5-Diamino-2,6-dimethoxy-pyridin.

5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtmenge der Entwicklersubstanz-Kupplersubstanz-Kombination 0,1 bis 5,0 Gewichtsprozent beträgt.

6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es eine zusätzliche Farbkomponente enthält, die ausgewählt ist aus 6-Amino-2-methylphenol, 2-Amino-5-methylphenol, 4-[(4'-aminophenyl)-(4'-imino-2'', 5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 510), 4-[(4'-amino-3'-methylphenyl)-(4''-imino-3''-methyl-2'', 5''-cyclohexadien-1''-yliden)-methyl]-2-methylaminobenzol-monohydrochlorid (C.I. 42 520), 2-Nitro-1,4-diaminobenzol, 2-Amino-4-nitro-phenol, 2-Amino-5-nitrophenol, 2-Amino-4,6-dinitrophenol, 2-Amino-5-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 2-Methylamino-5-bis-(2'-hydroxyethyl)amino-nitrobenzol, 6-[(4'-Aminophenyl)azo]-5-hydroxy-naphthalin-1-sulfonsäure-Natriumsalz (C.I. 14 805), 1,4-Diamino-anthrachinon und 1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon.

7. 3,4,5-Triamino-pyrazol der allgemeinen Formel (I)



in der R¹ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen darstellt und R² Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Hydroxyalkyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet.

8. 1-Methyl-3,4,5-triaminopyrazol.

9. 3,5-Diamino-1-methyl-4-methylaminopyrazol.

10. 3,5-Diamino-4-(2'-hydroxyethyl)amino-1-methylpyrazol.